

TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP8314184
Publication date: 1996-11-29
Inventor: CHIBA TATSUHIKO; YANAI SHINYA; NAKAMURA TATSUYA
Applicant: CANON INC
Classification:
- international: G03G9/08; G03G9/087; G03G9/09
- european:
Application number: JP19950144180 19950519
Priority number(s):

Abstract of JP8314184

PURPOSE: To produce a toner having superior dispersibility of a colorant, superior granulating property and electrostatic chargeability.

CONSTITUTION: In this toner obtd. by directly polymerizing a monomer compsn. contg. at least an arom. polymerizable monomer and a colorant in an aq. medium, the colorant has +10 to -150mC/kg triboelectric chargeability and an alkylenebisfatty acid amide compd. is contained in the monomer compsn. by ≤ 3 wt.% of the amt. of a resin component in the resultant toner.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-314184

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G 9/08	3 6 5
	9/087			3 2 5
	9/09			3 3 1
				3 3 3
				3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 14 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平7-144180		(71) 出願人	000001007
				キヤノン株式会社
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月19日		(72) 発明者	千葉 建彦
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
			(72) 発明者	谷内 信也
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
			(72) 発明者	中村 達哉
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた着色剤分散性、造粒性及び帯電性を有する静電荷像現像用トナーを提供するものである。

【構成】 少なくとも芳香族系重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を水性媒体中で直接的に重合して得られた静電荷像現像用トナーにおいて、該着色剤が $+10\text{mC/kg} \sim -150\text{mC/kg}$ の摩擦帯電特性を有し、かつ該単量体組成物中にアルキレンビス脂肪酸アミド化合物がトナー中の樹脂分に対して3重量%以下含有されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも芳香族系重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を水性媒体中で直接的に重合して得られた静電荷像現像用トナーにおいて、該着色剤が $+10\text{mC/kg} \sim -150\text{mC/kg}$ の摩擦帯電特性を有し、かつ該単量体組成物中にアルキレンビス脂肪酸アミド化合物がトナー中の樹脂分に対して3重量%以下含有されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該着色剤は摩擦帯電特性が $-5\text{mC/kg} \sim -100\text{mC/kg}$ であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該単量体組成物中に、溶解性パラメーター（SP値）が15～25である樹脂をトナー中の樹脂に対して0.01～15重量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該樹脂が少なくとも酸基を有するスチレンアクリル樹脂・ポリエステル・エポキシ樹脂・ウレタン樹脂の群から選ばれる樹脂を含むことを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該着色剤がPig Y. 13, 17, 93, 95, 174, 180等の群より選ばれる（ジス/縮合）アゾ着色剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 少なくとも芳香族系重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を水性媒体中で直接的に重合して得る静電荷像現像用トナーの製造方法において、該着色剤が $+10\text{mC/kg} \sim -150\text{mC/kg}$ の摩擦帯電特性を有し、かつ該単量体組成物中にアルキレンビス脂肪酸アミド化合物がトナー中の樹脂分に対して3重量%以下含有されており、あらかじめ該着色剤と該アルキレンビス脂肪酸アミド化合物を予備分散する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 該着色剤は摩擦帯電特性が $-5\text{mC/kg} \sim -100\text{mC/kg}$ であることを特徴とする請求項6に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項8】 該単量体組成物中に、溶解性パラメーター（SP値）が15～25である樹脂をトナー中の樹脂に対して0.01～15重量%含有することを特徴とする請求項6又は7に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 該樹脂が少なくとも酸基を有するスチレンアクリル樹脂・ポリエステル・エポキシ樹脂・ウレタン樹脂の群から選ばれる樹脂を含むことを特徴とする請求項8に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項10】 該着色剤がPig Y. 13, 17, 93, 95, 174, 180等の群より選ばれる（ジス/縮合）アゾ着色剤であることを特徴とする請求項6又は7に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて形成される静電荷像を現像する静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【0002】さらに詳しくは、少なくとも着色剤を含有する単量体組成物を水性懸濁重合して得られた静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】従来、電子写真プロセスを用いる現像剤は、ポリエステル・スチレンアクリル・エポキシ樹脂等に着色剤や荷電制御剤さらには離型剤を加え熔融混練し、均一に分散せしめた後、所定の粒度に粉砕しさらに過剰の微/粗粉現像剤を分級器を用い除去する粉砕法による製造方法が一般的である。

【0004】しかしながら、最近の更なる高画質化に伴い現像剤を更に小粒径化することが必要になってきた。

【0005】もっとも、コールターカウンターにより測定した粒度が $9\mu\text{m}$ 以下になるに従い、従来では問題にならなかった使用原材料の均一分散性や効率の高い粉砕性、更にはシャープな粒度分布に現像剤を分級することが極めて難しくなる傾向にある。

【0006】これら粉砕法による現像剤の問題点を克服するため、特公昭36-10231号、特公昭43-10799号及び特公昭51-14895号公報等により懸濁重合法による現像剤の製造方法が提案されている。懸濁重合法においては重合性単量体・着色剤・重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤・荷電制御剤・その他添加剤を、均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、たとえば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有する現像剤を得る方法である。

【0007】この製造方法は、粉砕工程を経ないため現像剤に脆性を付与せしめる必要がなく、更に従来の粉砕法では使用することができなかった低軟化点物質を多量に使用することができる等の材料の選択幅が広がる。また現像剤粒子表面に疎水性の材料である離型剤や着色剤等が露出しづらく、このため現像剤保持部材・感光体・転写ローラー・定着器等への汚染が少ない等の特徴を有し最近注目されている。

【0008】更に近年、デジタルフルカラー複写機やプリンターが実用化され、トナーにおいては画像忠実性、離型性、色再現性等の特色をさらに向上させる必要が生じてきた。

【0009】画像忠実性に求められる要求品質として、デジタルフルカラー複写機においては白黒複写機と較べ多量の現像剤を感光体から転写材に転写させる必要があることや、将来の更なる高画質化に対応すべくより微小ドットに対応した現像剤の微小粒径化の要求が予想され

る。

【0010】この点からも比較的容易に粒度分布がシャープで微小粒径の現像剤が製造できる重合法は優れた特性を有している。

【0011】また、近年のプリンターの普及に伴う新たなユーザー指向、すなわち写真製版印刷等の他の光沢のない印刷物と同様な画像を好むという指向のために、従来以上の着色力向上が必要となっている。

【0012】すなわち、光沢のない印刷物では画像表面の光が散乱し画像濃度が低下するため、着色剤の分散性が大きなファクターとなってくる。

【0013】着色剤の分散性に関しては、従来より重合法でも例えば特開昭56-116044号公報のように着色剤をグラフトした後使用する方法、特開昭58-7648号公報のようにカップリング剤系分散剤で処理した着色剤を使用する方法、特開昭64-59242号公報のように界面活性剤系の分散剤で処理した着色剤を使用する方法等が提案されてきた。

【0014】これらの方法は確かにある程度の分散性向上効果を生み、着色力の向上を図ることができる。しかしながら、微小粒径のトナー粒子を水性媒体中で製造する場合、従来の方法では不十分な点がいくつか発生することが分かってきた。

【0015】例えば特開昭56-116044号公報のようにグラフトした後使用する方法等では製造コストがかかり、グラフトに使用した単量体重合物等の影響のため造粒性の点でやや不十分となる。

【0016】また特開昭58-7648号公報や特開昭64-59242号公報のようにカップリング剤・界面活性剤系の分散剤で処理した着色剤を使用する場合は、処理剤によって帯電特性が悪化し、カブリ易くなる。

【0017】このようにトナーを微小粒径化する場合、着色剤の分散性に関して満足できる性能のものは未だ得られていないのが現状である。

【0018】さらに、多くの着色剤が極性基を有するため、その水性媒体中での挙動は粉砕法とは異なるものとなる。

【0019】すなわち、水系媒体中で単量体系が分散されるとき、その界面には電気2重層に基づく電氣的界面が形成されるが、一般に芳香族系単量体は着色剤よりも疎液性且つ帯電性を有しないため、トナー表面には着色剤が偏在しやすい。

【0020】この着色剤の極性及び帯電力によって、単量体油滴界面の安定性やトナー上での着色剤の分散性が変化するため、トナー性能に様々な影響を与えられる。

【0021】つまり着色剤によって、得られるトナーの粒度分布や、着色力、トナー帯電性等が大きな影響を受ける。

【0022】この観点での有効な従来の技術としては、前記した着色剤を分散安定化する方法や、特開平5-8

8409号公報に記載されるように極性樹脂を添加して非極性のワックスを内包化する方法等が挙げられるが、いずれも着色剤の帯電性を制御していないため粒度分布や帯電性等には未だ不十分なものであった。

【0023】また将来のプリンターや複写機の高速化やフルカラー化に伴い、低温定着性の向上も重要な要素となる。

【0024】一般的に黒トナーは、定着時の耐高温オフセット性を向上させる為にポリエチレンワックスやポリプロピレンワックス等の比較的離型性の高い結晶性の材料を用いているが、カラートナーに上記のようなワックスを用いた場合にはこの離型剤の結晶性の高さのためOHPに出力した際著しく透明性が阻害される。

【0025】このため、通常カラートナー構成成分として離型剤を添加せずに加熱定着ローラーへシリコーンオイル等を均一塗布せしめることで、結果的に耐高温オフセット性の向上を図っている。しかしながら、このようにして得られた出力転写部材は、その表面に余分のシリコーンオイル等が付着するため、ユーザーが使用する際に不快感を生じ好ましくない。

【0026】このため、現像剤中に多量の低軟化点物質を含有せしめたオイルレス定着用の現像剤の検討も行われているが、低温定着性と透明性に優れ、同時に耐高温オフセット性を示す現像剤は、未だ充分満足するものは得られていない。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上述の如き欠点を解決し、画像上で極めて鮮明な色彩が得られる静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供するものである。

【0028】すなわち本発明の目的は、少なくとも芳香族系重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を水性媒体中で直接的に重合して得るトナーにおいて、優れた着色剤分散性、造粒性及び帯電性を有する静電荷像現像用トナーを提供するものである。

【0029】本発明のさらなる目的は、定着性及び透明性に優れた静電荷像現像用トナーを提供するものである。

【0030】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の目的は、少なくとも芳香族系重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を水性媒体中で直接的に重合して得られた静電荷像現像用トナーにおいて、該着色剤として $+10\text{mC/kg} \sim 150\text{mC/kg}$ の帯電量を有するものを用い、かつ該単量体組成物中にアルキレンビス脂肪酸アミド化合物がトナー中の樹脂分に対して3重量%以下含有させることによって達成される。

【0031】以下本発明を詳細に説明する。

【0032】本発明の特徴の一つは、中性～ネガ性の着色剤とアルキレンビス脂肪酸アミド化合物を、水性媒体

中で重合するトナーに使用することである。

【0033】先に述べたように水性媒体中で電氣的界面が生じるために、水性媒体や分散安定剤と同一の電荷を有する中性～ネガ性の着色剤は油滴表面に偏在しやすく、そのまま使用すると着色剤の分散性や造粒性が不十分となる。また、トナー表面に着色剤が析出する場合もあり、特に光沢度の低い場合の画像濃度や定着性に悪影響を与える。

【0034】しかし、ネガ帯電性のトナーに対しては、中性～ネガ性の着色剤は帯電速度の面で助剤として働くことが分かった。

【0035】そこで本発明者らは、疎水性且つある程度電荷を打ち消す作用を有する着色剤処理剤を種々検討した結果、着色剤の帯電性を損なわない範囲でアルキレンビス脂肪酸アミド化合物を添加すると、造粒性、帯電性等に良好な結果が得られることを見いだした。

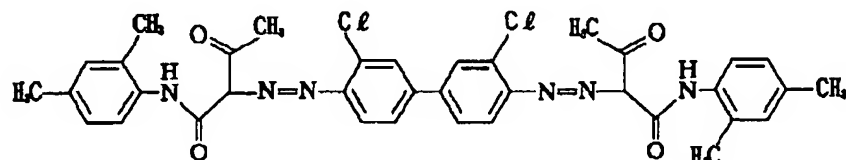
【0036】なお、着色剤とアミドワックスを同時に添加した公知の技術としては、特開昭60-163050号公報、特開昭60-254154号公報、特開昭63-55563号公報、特開昭63-58354号公報、特開昭63-174063号公報、特開平4-27753号公報、特開平6-180551号公報等多数あるが、これら従来技術を単に使用しただけでは帯電・着色力・造粒安定性まで含めた本発明の効果を得るには不十分であった。

【0037】まず、本発明における着色剤について述べる。

【0038】本発明における着色剤は、アルキレンビス脂肪酸アミド化合物を吸着させて改質させるという特性と、着色剤の帯電性がある程度無いと帯電助剤効果が薄れる特性のために、着色剤はある範囲のネガ帯電性があることが好ましく $+10\text{mC/kg} \sim -150\text{mC/kg}$ 、より好ましくは $-5\text{mC/kg} \sim -100\text{mC/kg}$ の帯電量を有することが好ましい。

【0039】着色剤の帯電性が $+10\text{mC/kg}$ （より好ましくは -5mC/kg ）よりも正帯電性であると、水性懸濁重合において着色剤がアルキレンビス脂肪酸アミド化合物を吸着することが困難となるので本発明の効

Fig.Y.13



【0047】

【化2】

*果が得られない。

【0040】また、単量体系中にネガ性帯電制御剤が含まれている場合、帯電制御剤を媒介として着色剤の凝集が生じ、トナー着色力が低下する。

【0041】着色剤の帯電性が -150mC/kg （より好ましくは -100mC/kg ）よりも負帯電性であると、本発明のワックスの吸着作用だけではその負帯電性を制御できず、着色剤の分散性や造粒性が不十分となる。

【0042】本発明における着色剤の好適な例としては、

（イエロー）

ピグメントイエロー2/3/4/5/6/7/13/17/93/95/174/180

（マゼンタ）

ピグメントレッド3/5/7/8/12/122/205/207

（シアン）

ピグメントブルー15/16/17

等の着色剤が挙げられるが、公知の着色剤で本発明の範囲に入るものであればこれに限られるものではない。

【0043】また、一般に着色剤の帯電量はその構造由来であることがほとんどであるが、ポリエステル・スルホン酸系樹脂・カルボン酸系樹脂等のネガ性改質剤によって処理されていてもよい。

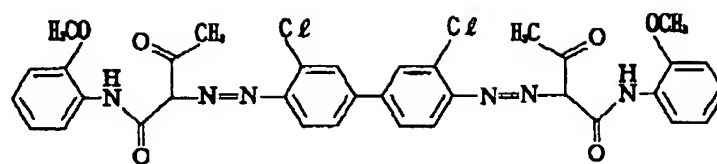
【0044】さらに本発明の範囲をはずれる着色剤でも、表面処理剤やロジン等の改質剤を組み合わせることによって本発明の範囲に入るものであれば使用できる。しかし、本発明は水性媒体中で重合するためにこれら処理剤が重合阻害性を有したり、界面活性剤効果を伴っている場合は必ずしも好ましい方法ではない。

【0045】また、アルキレンビス脂肪酸アミド化合物の吸着性には着色剤の構造そのものも効果があり、該着色剤が下記に示すような Pig.Y. 13, 17, 93, 95, 174, 180等の群より選ばれる（ジス/縮合）アゾ着色剤である場合最も効果がある。

【0046】

【化1】

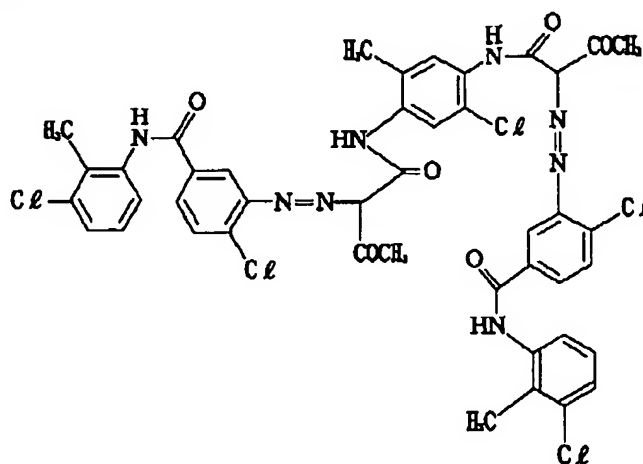
Fig.Y.17



【0048】

Fig.Y.93

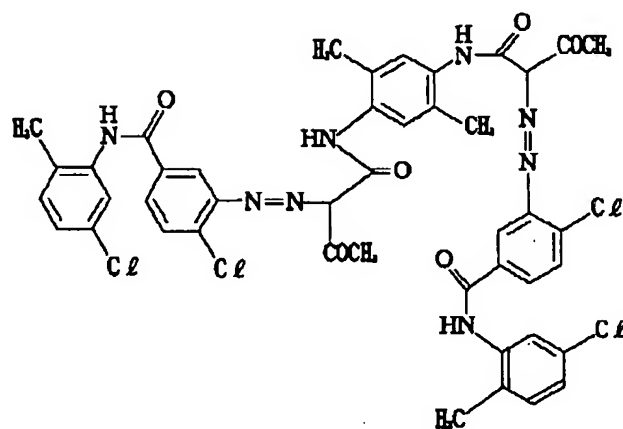
【化3】



【0049】

Fig.Y.95

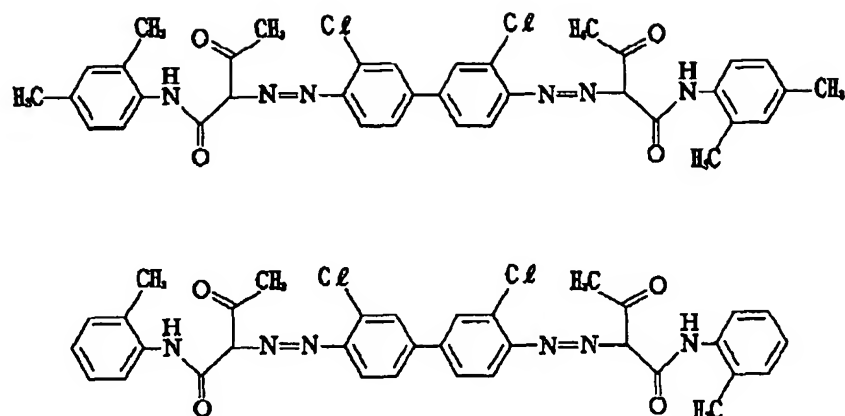
【化4】



【0050】

【化5】

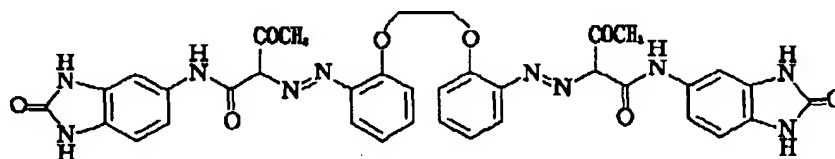
Fig.Y.174



【0051】

Fig.Y.180

【化6】



【0052】なお、本発明の着色剤はトナー中の樹脂分100重量部に対して、1～15重量部含有されていることが好ましく、3～12重量部含有されていることがより好ましい。

【0053】次に、本発明で用いられるアルキレンビス脂肪酸アミド化合物について述べる。

【0054】本発明においてアルキレンビス脂肪酸アミド化合物は着色剤の改質剤としての効果と、余剰のビス脂肪酸アミドによる樹脂の可塑化の効果の両方に作用する。ただし、アミド化合物が過剰になると水性媒体中の表面に偏在して可塑化するため、アミド化合物の構造、

添加量に自ら制限が加えられる。

【0055】アルキレンビス脂肪酸アミド化合物は、一般のアミドワックスと比較して分子両端にアルキル鎖が結合しているため、非水性となる。そのため未吸着のアルキレンビス脂肪酸アミド化合物が残存している場合でも表面可塑化が生じにくい。

【0056】本発明のアルキレンビス脂肪酸アミド化合物は、例えば次のような構造式で表わされるのを代表例として挙げる事ができる。

【0057】

【化7】

- $$\begin{aligned}
 (1) & \text{ }^{11} \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\text{OCC}^{12}\text{C}_{10}\text{H}_{21} \\
 (2) & \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-\text{OCC}_{11}\text{H}_{23} \\
 (3) & \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{OCC}_{13}\text{H}_{27} \\
 (4) & \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\text{OCC}_{14}\text{H}_{29} \\
 (5) & \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{OCC}_{16}\text{H}_{33} \\
 (6) & \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{OCC}_{16}\text{H}_{33} \\
 (7) & \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{OCC}_{16}\text{H}_{33} \\
 (8) & \text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{OCC}_{15}\text{H}_{31} \\
 (9) & \begin{array}{c} \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO} \\ \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO} \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{OCC}_{11}\text{H}_{23} \\ \text{OCC}_{11}\text{H}_{23} \end{array} \\
 (10) & \begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{OCC}_{17}\text{H}_{35} \\ \text{OCC}_2\text{H}_5 \end{array} \\
 (11) & \begin{array}{c} \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO} \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{OCC}_{17}\text{H}_{35} \\ \text{OCC}_6\text{H}_{11} \end{array} \\
 (12) & \text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{OCC}_{21}\text{H}_{43} \\
 (13) & \begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CO} \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{c} \text{OCC}_{17}\text{H}_{35} \\ \text{OCC}_2\text{H}_5 \end{array} \\
 (14) & \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{OCC}_{17}\text{H}_{35} \\
 (15) & \begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO} \\ \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO} \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{OCC}_{17}\text{H}_{35}
 \end{aligned}$$

【0058】なお、市販されている前記一般式で示されるアルキレンビス脂肪酸アミド化合物としては、例えば 40 下記の如きものを挙げることができる。

【0059】「ビスアמיד」(日本水素工業社製)
「ブラストフロー」(日東化学社製)
「ダイヤモンド200ビス」(日本水素工業社製)
「ルブロンE」(日本水素工業社製)
「アルフローH50S」(日本油脂社製)
「アルフローV-60」(日本油脂社製)
「アמיד-6L」(川研ファインケミカル社製)
「アמיד-7S」(川研ファインケミカル社製)
「ヘキストワックスC」(ヘキストジャパン製)

「ノブコワックス-22DS」(ノブコケミカル社製)
「アドバワックス-280」(アドバンス社製)
「カオーワックス-EB」(花王石鹸社製)

【0060】上記構造式で示されるアルキレンビス脂肪酸アミド化合物は、一般に脂肪酸部分の炭素数及びアルキレン鎖の長さが大であるほど軟化点が高いものとなるが、芳香族系単量体への溶解性・分散性が必須の要件であるという観点から、70~170℃の軟化点、好ましくは75~150℃の軟化点を有するものが好ましい。

【0061】このため、アルキレン鎖は炭素数が5以下であるアミド化合物を選択することが好ましい。

50 【0062】本発明のアルキレンビス脂肪酸アミド化合

物の添加量は、トナー中の樹脂分に対して3重量%以下であることが必要である。また、着色剤に対しては、着色剤の比表面積や比重によっても異なるが、着色剤100重量部に対して0.5～30重量部、より好ましくは2～20重量部であり、本発明では着色剤との間に下記式(1)に示す関係が保たれるようにアミド化合物を添加することが好ましい。

【0063】

$$0.05 \leq P/A \cdot P_c \leq 30 \quad (1)$$

【0064】[式中、Aはアルキレンビス脂肪酸アミド化合物の添加量(部)、Pは着色剤の添加量(部)、P_cは着色剤の帯電量の絶対値(mC/kg)を示す。]

【0065】また、該アミド化合物はトナー中の樹脂分100重量部に対して3重量部以下、好ましくは0.001～2.5重量部含有されていることが良い。

【0066】本発明のアルキレンビス脂肪酸アミド化合物の添加量がトナー中の樹脂分に対して3重量%を超えると、化合物の極性のために製造中にトナー表面に偏析し易くなり、製造性が悪化する。また、トナー表面の可塑効果を生み出すので転写性や画質が悪化する。

【0067】また、該アミド化合物が着色剤100重量部に対して0.5重量部未満(より好ましくは2重量部未満)であると、着色剤への改質効果が小さいため本発明の効果が得られない。着色剤100重量部に対して30重量部(より好ましくは20重量部)を超えると、余剰のアミド化合物がトナー表面の可塑効果を生み出すので転写性や画質が悪化する。さらにこの場合、アミド化合物の結晶性によってフルカラー画像ではOHP透明性が低下する。

【0068】また、上記範囲を満足している場合でも式(1)に示す関係が成立しない場合には、着色剤とアミド化合物間の帯電量バランスが崩れるため、本発明の効果が得られにくくなる。

【0069】更に、トナー中の芳香族系単量体成分100重量部に対して該アミド化合物の含有量が0.001重量部未満であると、該アミド化合物がほぼ完全に単量体成分中へ溶解分散するため、着色剤への吸着効果が得られない。またトナー中の芳香族系単量体成分100重量部に対して該アミド化合物の含有量が2.5重量部を超えると、トナー重合時に該アミド化合物同士での凝集が始まってしまい、結果として造粒性が悪化する。

【0070】本発明においては、あらかじめ該着色剤と該アルキレンビス脂肪酸アミド化合物を予備分散することによって、一層本発明の効果が発揮される。

【0071】すなわち、予備分散によって着色剤は解砕されつつアミド化合物になじむために再凝集されにくくなり、結果として着色剤の分散性が向上する。

【0072】本発明において上記の予備分散工程に用いられる装置としては、公知の撹拌・分散装置が使用でき、例えば、パドル翼、TKホモキサー(特殊機械

製)、ホモジナイザー(ゴーリン社製)、エバラマイルダ(荏原製作所)、アトライター、ボールミル、コボールミル(神鋼パンテック社製)等が挙げられるが、この中では剪断性が高いメディア型の分散機が好ましい。

【0073】剪断装置により最適値は異なるが、前記グラフト化工程において反応前の初期粘度が0.5～100mPa・sであるように調整し、グラフト処理後の粘度が初期粘度の5～2000倍であるように調整することが好ましい。上記範囲より外れると、分散機的能力が発揮され難くなるため、分散性が低下する。

【0074】本発明においては、該単量体組成物中に溶解性パラメーター(SP値)が15～25である樹脂をトナー中の樹脂に対して0.01～15重量%含有することをさらなる特徴とする。

【0075】本発明では該アミド化合物を含有することにより着色剤の帯電性を適度に制御し、本発明の効果をj得ているが、過剰の該アミド化合物は単量体油滴表面に偏在しやすい傾向があるため、より一層のアミド化合物及び着色剤の内包化技術が必要である。

【0076】そこで本発明者らは検討の結果、該アミド化合物の溶解性パラメーター(SP値)よりも若干高い樹脂を単量体中に添加することでトナー表面の可塑化が防げることを見いだした。

【0077】本発明でのSP値の計算方法は、日本接着学会誌Vol.29 No.5(1993)p8～15に記載の手法によって求めたものとする。

【0078】SP値が15未満であると、アミド化合物との相溶性の差が小さくなるため本発明の効果が得られない。またSP値が25を超えると、該樹脂の表面極化が促進されすぎ、水性媒体中で該樹脂の乳化粒子が多数生成されるため、結果として粒度分布が悪化する。

【0079】該樹脂の添加量はその分子量によって多少左右されるが、内包化するための最低量及び水性媒体中重合する場合の重合安定性の面より、トナー中の樹脂に対して0.01～15重量%含有されていることが好ましい。

【0080】樹脂の添加量がトナー中の樹脂に対して0.01重量%未満であると、該アミド化合物を内包化するための最低量を下回るため、添加による効果がみられない。また樹脂の添加量がトナー中の樹脂に対して15重量%を超えると、重合時の液滴安定性が極めて低下するため、粒度分布が悪化する。

【0081】本発明においては上記の樹脂として使用できる樹脂は、一般的に用いられるスチレンー(メタ)アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーブタジエン共重合体を利用することができる。

【0082】そしてこれらの中で流動性等の観点より、該樹脂が少なくとも酸基を有するスチレンアクリル樹脂・ポリエステル・エポキシ樹脂・ウレタン樹脂の群から

選ばれる樹脂であることが好ましい。

【0083】重合法による直接トナーを得る方法においては、それらの単量体が好ましく用いられる。具体的にはスチレン、*o* (*m*-, *p*-) -メチルスチレン、*m* (*p*-) -エチルスチレン等のスチレン系単量体；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアシル、(メタ) アクリル酸ベヘニル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル等の(メタ) アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ) アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版I I I - P 139~192 (John Wiley & Sons社製) に記載の理論ガラス温度(T_g)が、40~85℃を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性やトナーの耐久安定性の面から問題が生じ、一方85℃を超える場合は結晶性部分の残存による粒塊が画像上に生じ、特にフルカラートナーの場合においてはOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0084】重合した樹脂の分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤 (例えばクロロホルム) を加え十分洗浄を行った後、THF (テトラヒドロフラン) に可溶した溶液を孔径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150℃を用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量(M_n)は、5000~1,000,000で有り、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、2~100を示す樹脂が本発明には好ましい。

【0085】本発明においては、離型作用を付与するため樹脂中に低軟化点物質を添加せしめても良い。

【0086】本発明に用いられる低軟化点物質としてはASTM D3418-8に準拠し測定された主体極大ピーク値が50~180℃を示す化合物が好ましい。

【0087】極大ピーク値が50℃未満であると、低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなり特にフルカラー現像剤には好まし

くない。一方、極大ピーク値が180℃を超えると、現状のところ軟化点物質の結晶性・分散性が劣化するため定着性・透明性の面から好ましくない。

【0088】本発明の極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/min. で測定を行う。

【0089】具体的にはパラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス、エステルワックス、高級脂肪酸及びこれらのグラフト/ブロック化合物等が利用できる。

【0090】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に本発明において直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリクシアレーン等が利用でき、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5~10重量部が好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像法を用いた場合においてもブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0091】本発明に直接重合法を利用する場合には、重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5~20重量%添加され用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0092】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖

移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0093】本発明のトナー製造方法として水性媒体中の重合法を利用する場合には、用いる分散剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~2.0重量部を使用することが好ましい。

【0094】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速撹拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることができる。

【0095】また、これら分散剤の微細化の為に、0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0096】各種トナー特性付与を目的とした添加剤としては、トナー中に、あるいはトナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0097】1) 流動性付与剤：金属酸化物（酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど）・カーボンブラック・フッ化カーボンなど。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0098】2) 研磨剤：金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）など。

【0099】3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末（フッ化ビニ

リデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）・脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）など。

【0100】4) 荷電制御性粒子：金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）・カーボンブラックなど。

【0101】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1~10重量部が用いられ、好ましくは、0.1~5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独

10 で用いても、また、複数併用しても良い。

【0102】本発明のトナー製造方法に直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。

【0103】即ち、重合性単量体中に低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の撹拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように撹拌速度、時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の撹拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、現像剤定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒として使用するの

30 が好ましい。

【0104】本発明における各種測定方法について述べる。

【0105】まず、本発明における粒度分布測定について述べる。

【0106】測定装置としてはコールターカウンターT A-11型（コールター社製）を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピューター（キヤノン製）を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

【0107】測定法としては前記電解液水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を0.5~50mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターT A-11型により、アパチャーとして100μmアパチャーを用いて2~40μmの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

50

【0108】これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、重量平均粒径 D_4 を得る。

【0109】次に本発明における摩擦帯電量測定方法について述べる。

【0110】図1はトナー及び着色剤のトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。

【0111】まず、測定する現像剤を準備する。

【0112】摩擦帯電量を測定しようとするトナー（または着色剤）とキャリアの混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、約5分手で振とうして帯電現像剤とする。

【0113】ここで測定するものがトナーの場合、該キャリアはシリコンコートされたフェライトキャリア（400メッシュパス品）とし、トナーとキャリアの重量比は7：93とする。また、測定するものが着色剤の場合、該キャリアは酸化還元鉄粉キャリア（TEFV：250メッシュパス350メッシュオン：パウダーテック

$$Q = \frac{(W_1 - W_2)}{T \times W_0} \times \frac{C \times V}{(W_1 - W_2)} = \frac{C \times V}{T \times W_0}$$

（V（ボルト）：電位計9の電位、C（ μF ）：8のコンデンサー容量、 W_2 （g）：吸引後の測定容器の重量、T：トナー／キャリア比）

【0117】次に本発明における着色力の評価方法について述べる。

【0118】まず本発明のトナー7重量部に対し、シリコン樹脂コーティングされたフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤とする。

【0119】得られた現像剤を用いて、定着温度を可変とし、ローラー材質（PFAチューブタイプ）定着オイル塗布機構を省くよう改造したキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機にて、潜像を転写材上に転写し、画像を得た。

【0120】このとき定着条件は転写材としては光沢度4の秤量99g/m²紙を用い、トナーのり量0.5～0.7mg/cm²の単色ベタ画像を得て、該画像を光沢度10～15になるよう定着温度を調整した。本発明においてはトナーのり量0.5mg/cm²の単色ベタ ※

スチレン単量体	155重量部
n-ブチルアクリレート単量体	45重量部
C. I. ピグメントイエロー180	15重量部
飽和ポリエステル（SP値20.5）	10重量部
テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性	
ビスフェノールA-トリメリット酸	
（酸価15、ピーク分子量6000）	
サリチル酸金属化合物	2重量部
アミドワックス（極大ピーク値165℃）【一般式（11）】	2重量部
エステルワックス（極大ピーク値70℃）	15重量部

上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2，2'-アゾビス（2，4-ジメチ

*ク）とし、着色剤とキャリアの重量比は0.5：99.5とする。

【0114】次に底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に、該混合物（現像剤） W_0 （g：約0.5～1.5g）を入れ金属製のふた4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤り W_1 （g）とする。次に吸引機1（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁性）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を2450hPaとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナー（着色剤）を吸引除去する。

【0115】このときのトナー（着色剤）の摩擦帯電特性を示す帯電量Q（mC/kg）はトナー（着色剤）100%補正をすると下記のように定義される。

【0116】

【数1】

※画像の画像濃度をもって着色力とする。

【0121】なお光沢度の測定にはJIS Z8741の方法2に準拠して行い、画像濃度は反射濃度計RD918（マクベス社製）で測定した。

【0122】

【実施例】本発明を以下に実施例を示すことで具体的に説明する。

【0123】実施例1

本実施例に用いるトナーは、次の如くして調製した。高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水710重量部と0.1モル／リットル- Na_3PO_4 水溶液450重量部を添加し回転数を12000回転に調整し、65℃に加温せしめた。ここに1.0モル／リットル- $CaCl_2$ 水溶液68重量部を徐々に添加し微細な難水溶性分散剤 $Ca_3(PO_4)_2$ を含む分散媒系を調製した。一方、分散質系は、

ルバロニトリル）10重量部を添加して分散質系を調製した。この分散物を前記分散媒中に投入し回転数を維

持しつづつ15分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、内温を80℃に昇温させ50回転で重合を10時間継続させた。重合終了後スラリーを冷却し、希塩酸を添加し分散剤を除去せしめた。

【0124】更に洗浄し乾燥を行うことでコールターカウンターで測定したイエロートナーの重量平均径は、6.9μmであり極めてシャープな粒度分布を示した。

【0125】得られた粒子に疎水化処理酸化チタンを2%外添し流動性に優れたトナーを得た。そして帯電性と着色力を測定したところ、振盪1分後、5分後とも-25mC/kgであり、着色力も1.3と帯電性も着色力も優れたものであった。

【0126】比較例1

実施例1の処方の中でアミドワックス（極大ピーク値165℃）2重量部を除いた他は全て実施例1と同様の操作を行いイエロートナーを得た。トナーの重量平均径は10.5μmであり、幅の広い粒度分布となった。

【0127】また、得られたトナーの帯電性・着色力評価を実施例1と同様に行ったところ、帯電性は振盪1分後は-10mC/kg、5分後は-22mC/kgであり立ち上がり傾向が見られた。着色力は1.16であった。

【0128】実施例2

実施例1の処方の中でC. I. ピグメントイエロー180をC. I. ピグメントレッド202に変更した他は実施例1と同様の操作を行いマゼンタトナーを得た。トナーの重量平均径は6.5μmであり、極めてシャープな粒度分布を示した。

【0129】得られたトナーの帯電性・着色力評価を実施例1と同様に行ったところ、帯電性は振盪1分後は-20mC/kg、5分後は-23mC/kgであり若干の立ち上がり傾向が見られたが、着色力は1.24と実用上問題ないレベルであった。

【0130】比較例2

実施例1の処方の中でC. I. ピグメントイエロー180をロジンで表面処理したC. I. ピグメントレッド202に変更した他は実施例1と同様の操作を行いマゼンタトナーを得た。トナーの重量平均径は、6.5μmで

あり、極めてシャープな粒度分布を示した。

【0131】得られたトナーの帯電性・着色力評価を実施例1と同様に行ったところ、帯電性は、振盪1分後は-15mC/kg、5分後は-20mC/kgであり若干の立ち上がり傾向が見られ、絶対値がやや低いものであった。着色力は1.22と実用上問題ないレベルであった。

【0132】実施例3

実施例1の処方の中で飽和ポリエステル10重量部をスチレン-メタクリル酸共重合体（SP値14.8）0.5重量部に変更した他はすべて同様の操作を行いイエロートナーを得た。トナーの重量平均径は、6.7μmであり、極めてシャープな粒度分布を示した。

【0133】得られたトナーの帯電性・着色力評価を実施例1と同様に行ったところ、帯電性は、振盪1分後は-23mC/kg、5分後は-25mC/kgであり若干の立ち上がり傾向が見られたが、着色力は1.28と実用上問題ないレベルであった。

【0134】また、トナー凝集性の実施例1と比較してやや悪く、同一トナーのり量とするために現像コントラスト（V）を50V上げる必要があった。

【0135】比較例3

実施例1の処方の中でアトライターを用い3時間分散される工程を省き、重合直前に全ての材料を加えてパドル攪拌によって混合し重合せしめたことを除いては全て実施例1と同様の操作を行い、イエロートナーを得た。トナーの重量平均径は9.5μmであり、幅の広い粒度分布となった。

【0136】また、得られたトナーの帯電性・着色力評価を実施例1と同様に行ったところ、帯電性は振盪1分後は-19mC/kg、5分後は-24mC/kgであり、立ち上がり傾向が見られた。着色力は1.18であった。

【0137】以上の実施例及び比較例の結果を表1にまとめて示す。

【0138】

【表1】

23

24

	着色剤 帯電量 (nC/kg)	粒度分布 (重量平均径)	1分後 帯電量 (nC/kg)	5分後 帯電量 (nC/kg)	着色力	(1)式 P/A・Pc
実施例1	-80	良(シャ-7) <6.9 μ m>	-25	-25	1.30	0.13
実施例2	-4	良(シャ-7) <6.5 μ m>	-20	-23	1.24	1.88
実施例3	-80	良(シャ-7) <6.7 μ m>	-23	-25	1.28 (はじ両側性 特選)	0.13
比較例1	-80	悪(幅が広い) <10.5 μ m>	-10	-22	1.16	-
比較例2	+11	良(シャ-7) <6.5 μ m>	-10	-15	1.22	0.88
比較例3	-60	悪(幅が広い) <8.5 μ m>	-19	-24	1.18	0.13

【0139】

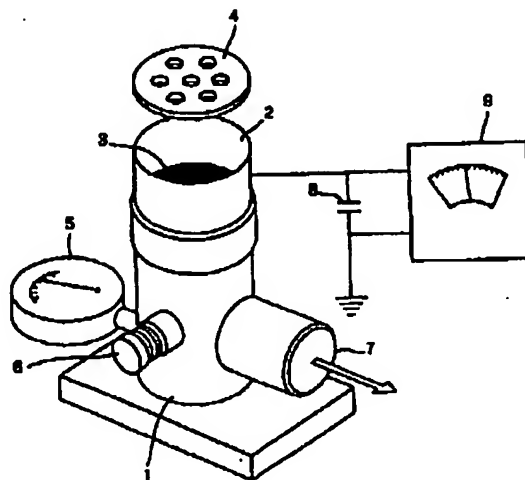
【発明の効果】本発明によれば、中性～ネガ性の着色剤の帯電性を損なわない範囲でアルキレンビス脂肪酸アミド化合物を重合トナーに用いているため、帯電性、着色力及び造粒安定性のいずれの特性にも優れたトナーを得

ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナー及び着色剤のトリボ電荷量を測定するための装置の説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 8 4